

(9) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(11) **DE 3428111 A1**

(21) Aktenzeichen: P 34 28 111.8
(22) Anmeldetag: 30. 7. 84
(23) Offenlegungstag: 28. 3. 85

(51) Int. Cl. 3:
C08L 75/04

C 08 J 5/18
C 08 L 1/00
C 08 L 3/00
C 09 D 3/72
C 09 D 3/10
C 08 G 18/65

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

14.09.83 DD WPC08G/254817
14.03.84 DD WPC08G/260890

(71) Anmelder:

VEB Synthesewerk Schwarzheide Kombinat SYS,
DDR 7817 Schwarzheide, DD

(72) Erfinder:

Baum, Eva, DDR 7817 Schwarzheide, DD; Löschau,
Siegbert, Dipl.-Chem. Dr., DDR 7840 Sennfeldberg,
DD; Trentsch, Günther, Dipl.-Chem. Dr., DDR 7817
Schwarzheide, DD; Meyer, Albert,
Dipl.-Ges.-Wissensch. Dr.rer. ök., DDR 7800
Ruhland, DD; Weigelt, Gerlinde; Pfeifer, Manfred,
Dipl.-Chem. Dr., DDR 7817 Schwarzheide, DD; Jank,
Renate, DDR 7800 Ruhland, DD; Rätzsch, Manfred,
Prof. Dr.rer.nat.habil., DDR 8020 Dresden, DD;
Haudel, Gottfried, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., DDR 8027
Dresden, DD; Mikut, Reinhard, Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,
DDR 8019 Dresden, DD

(54) Nicht blockende thermoplastische Polyurethane

Die Erfindung bezieht sich auf nicht blockende thermoplastische Polyurethane, die zur Herstellung dünner Flächengebilde, wie Folien, Schläuche, Formteile und dergl. sowie Beschichtungsmassen geeignet sind. Ziel der Erfindung sind nicht blockende thermoplastische Polyurethane, die während der Weiterverarbeitung keine blockende Oberfläche besitzen und ein völlig homogenes Aussehen ohne fremde Aggregation aufweisen.

Erfindungsgemäß bestehen die nicht blockenden thermoplastischen Polyurethane aus Polyurethan, das mit kristalliner Cellulose compoundiert und/oder mit Stärke gefüllt ist.

DE 3428111 A1

Erfindungsansprüche

1. Nicht blockende thermoplastische Polyurethane, die zur Herstellung von Folien, dünnen Flächengebilden, Beschichtungen verschiedener Formteile und anderen homogenen Endprodukten geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, daß Polyurethan mit kristalliner Cellulose compoundiert und/oder mit Stärke gefüllt ist.
2. Nicht blockende thermoplastische Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieselben aus 60 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Polyurethan und 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose und/oder 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Stärke, bestehen.
3. Nicht blockende thermoplastische Polyurethane nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyurethanausgangskomponenten langkettige und kurzkettige aliphatische und/oder aromatische Hydroxylverbindungen, aliphatische und/oder aromatische Diisocyanate, Stabilisatoren, Gleitmittel, Farbstoffe und dgl. Verwendung finden.

Titel der Erfindung

Nicht blockende thermoplastische Polyurethane

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane sind zur Herstellung von dünnen Flächengebildern, wie Folien, Schläuchen, Formteilen und dgl. sowie Beschichtungsmassen einsetzbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomererzeugnissen, insbesondere dünner Flächengebilde werden zur Verhinderung des unerwünschten Blockens der Erzeugnisse aneinander bzw. an Metallen und dergleichen Trenn- und Gleitmittel bzw. Trägerfolien verwendet. Zur Verhinderung des unerwünschten Blockeffektes bei Polyurethan-Elastomeren werden in der Regel komplizierte technische Einrichtungen, wie Coextrusion eingesetzt. Diese Verfahren sind maschinell und materiell aufwendig und dadurch unökonomisch.

Die USA-Patentschrift 3 970 71 beschreibt die Herstellung eines Polyurethan-Copolymeren mit Hilfe von Polyäthylen/Vinylacetat, welches eine geringere Blockneigung als das reine Polyurethan zeigt.

Eine andere USA-Patentschrift 3 358 052 verweist auf die Einarbeitung von Polyolefinen in das Polyurethan, womit die Trennwirkung bei der Weiterverarbeitung erhöht wird.

Beide Verfahren haben den Nachteil, daß die Herstellung des Copolymeren durch das unterschiedliche Schmelzverhalten des Polyurethans und des Polyäthylen/Vinylacetat-Granulates oder des Polyolefingranulates die Copolymerisierung sehr erschwert ist und nur geringe Mengen Antiblockanteile einarbeitbar sind, wodurch die Trennwirkung nicht ausreichend ist. Zum anderen werden die guten mechanischen Eigenschaften des Polyurethans durch beide Copolymerverfahren negativ beeinflußt.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, thermoplastisch verarbeitbares Polyurethan-Elastomer herzustellen, das während der Weiterverarbeitung z. B. bei der Extrusion von Flächengebilden, wie Folien und Schläuchen, bei der Walzenbeschichtung oder bei der Herstellung von Formteilen nach den üblichen Verarbeitungsverfahren von Polyurethan-Thermoplasten keine blockende Oberfläche besitzen und ein völlig homogenes Aussehen ohne fremde Aggregationen aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyurethanelastomere zu entwickeln, die sich mit geringem technischen Aufwand ohne Blocken zu homogenen Endprodukten verarbeiten lassen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Polyurethan mit mikrokristalliner Cellulose compoundiert ist und/oder das Polyurethan bzw. das Polyurethan-Cellulose-Compound mit Stärke gefüllt ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß thermoplastische Polyurethan-Elastomere mit mikrokristalliner Cellulose compoundiert ausgezeichnet verarbeitbare Flächengebilde wie Folien und Schläuche, Formteile und Walzenschmelzbeschichtungsmassen ohne Blocken ergeben. Im weiteren wurde gefunden, daß die aus dem Polyurethan-Cellulose-Compound erhaltenen dünnen homogenen Flächengebilde sehr gute Mikroporösität aufweisen und sich bei Bedarf gleichmäßig und intensiv einfärben lassen. Außerdem wurde gefunden, daß Stärke durch die Hüllsubstanz Amylopektin in den Polyurethankomponenten oder in der Polyurethanschmelze sehr gut dispergierbar ist und die Mischung keine Aggregation aufweist. Es lassen sich dadurch sehr dünne Folien oder Beschichtungen mit weichem Griff ohne zu Blocken herstellen.

Die erfundungsgemäßen nicht blockenden thermoplastischen Polyurethane bestehen aus 60 bis 98, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.% Polyurethan und 2 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.% mikrokristalliner Cellulose und/oder 2 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.% Stärke. Die zu verwendenden Polyurethanrohstoffe sind langkettige und kurzkettige aliphatische und/oder aromatische Hydroxylverbindungen, aliphatische und/oder aromatische Diisocyanate und übliche Zusatzmittel, wie Stabilisatoren, Antioxidantien, Gleitmittel, Farbstoffe und dgl.

Die Herstellung des erfundungsgemäßen Polyurethan-Compounds kann nach zwei verschiedenen Verfahren erfolgen. Einmal wird in die aufgeheizte Polyolkomponente die mikrokristalline Cellulose und/oder Stärke fein dispergiert und ggf. ent gast. Diese Dispersion dient als Ausgangskomponente für die Compoundierung in einem one-shot-Verfahren, wo diese mit den anderen Polyurethanausgangskomponenten, wie weitere Hydroxylverbindungen und Diisocyanate bei hoher Temperatur (über 100 °C) zur Reaktion gebracht wird. Das nach dem exothermen Vorgang ausgelöste Polyurethan-Elastomer wird zu Granulat umgewandelt oder ohne eine Zwischenstufe direkt zur Verarbeitung von Folien, Formteilen, Beschichtungen und dergleichen, am zweckmäßigsten auf ei-

nem Entgasungsextruder oder Verarbeitungsmaschinen mit Entgasungszone, eingesetzt.

Zum anderen kann das Compoundierungsverfahren so erfolgen, daß zuerst das für das erfindungsgemäß herzustellende Produkt benötigte Polyurethan-Elastomer ohne mikrokristalline Cellulose zu einem Granulat verarbeitet wird und dieses danach in einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungszone mit mikrokristalliner Cellulose und/oder Stärke in der Schmelze compoundiert wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zusammensetzung des Polyurethan-Cellulose-Compounds:

47,9	Gew.-Teile	Polyesteralkohol auf Basis Adipinsäure und Ethylenglykol/Butandiol-1,4 mit einem mittleren Molekulargewicht (MG) von 2000
15,0	Gew.-Teile	mikrokristalline Cellulose
7,6	Gew.-Teile	Butandiol-1,4
0,3	Gew.-Teile	2,2', 6,6'-Tetraisopropyldiphenylcarbodiimid
23,7	Gew.-Teile	4,4'-Diphenylmethanidisocyanat

Herstellungsverfahren:

Polyesteralkohol, Butandiol-1,4 und Carbodiimid als Hydrolyseschutzmittel werden in einem Reaktionsgefäß auf 60 °C erwärmt und unter intensivem Rühren mit mikrokristalliner Cellulose vermischt. Diese Mischung wird mit dem Isocyanat, welches ebenfalls auf 60 °C erwärmt wurde, umgesetzt. Durch exotherme Reaktion kommt es zu einem Temperaturanstieg. Bei einer Temperatur von 95 °C wird das Reaktionsgemisch auf ein beheiztes Blech vor 130 °C gegossen. Die erstarrte Platte wird 24 h zwischengelagert und anschließend granuliert. Dieses Granulat wird auf ei-

ner Blasfolienanlage zu Schlauchfolie verarbeitet. Dabei sind keine Hilfsmittel, wie Trennmittel oder Trägerfolie, erforderlich. Das ohne erfindungsgemäße Lösung auftretende Blocken ist nicht zu verzeichnen. Es entstehen blockfreie Folien, die eine gute Mikroporösität aufweisen.

Die guten mechanischen Eigenschaften des Polyurethans werden durch die Einarbeitung von Cellulose nicht beeinträchtigt.

Kennwerte:

Foliendicke	200 μm
Reißfestigkeit	48 MPa
Reißdehnung	860 %
nach dem Hydrolyse-test	(14 d, 30 °C)
Reißfestigkeit	38 MPa
Reißdehnung	605 %
Wasserdampfdurchlässigkeit	120 g/m ² 24 h

Beispiel 2

Zusammensetzung:

44,2	Gew.-Teile	Polytetramethylenglykoläther mit einem mittleren MG von 1500
9,4	Gew.-Teile	Butandiol-1,4
1,0	Gew.-Teile	2,2', 6,6-Tetraisopropyldiphenylcarbodiimid
35,4	Gew.-Teile	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
10,0	Gew.-Teile	mikrokristalline Cellulose

Herstellungsverfahren:

Polyetheralkohol, Butandiol und Carbodiimid werden in einem Reaktionsgefäß auf 60 °C erwärmt und homogenisiert. Diese Mi-

schung wird mit dem Isocyanat, welches ebenfalls auf 60 °C erwärmt wurde, umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer Temperatur von 95 °C auf ein beheiztes Blech von 130 °C gegossen. Die erstarrte Platte wird 24 h zwischengelagert und anschließend granuliert. Dieses Granulat wird mit mikrokristalliner Cellulose vermischt und auf einem Doppelschneckenextruder zu einem regelmäßigen Granulat compoundiert. Dieses Compound wird auf einer Folienanlage weiterverarbeitet. Dabei tritt kein Kleben der Folie auf, so daß auf eine Coextrusion bzw. das Arbeiten mit Trägerfolie verzichtet werden kann. Bei der Verarbeitung des Polyurethan-Cellulose-Compounds im Spritzgießverfahren tritt kein Kleben der Spritzlinge in dem Formennest auf, so daß kein Eintrennen mit Trennmittel erforderlich ist.

Die mechanischen Kennwerte des Polyurethans werden durch die Cellulose nicht beeinflußt.

Kennwerte:

Foliendicke	105 μm
Reißfestigkeit	42 MPa
Reißdehnung	720 %
nach dem Hydrolyse-	
test	(14 d, 80 °C)
Reißfestigkeit	37 MPa
Reißdehnung	700 %

Beispiel 3

Zusammensetzung:

100 Gew.-Teile Polyesteralkohol mit einem mittleren MG von 2000, bestehend aus Adipinsäure, Ethylenglykol und Butandiol 1,4

16,5	Gew.-Teile	Butandiol 1,4
1,7	Gew.-Teile	2,2', 6,6'-Tetraisopropylidiphenylcarbodi-imid
1,0	Gew.-Teile	Hydroxyphenylbenztriazol als UV-Stabilisator
13,0	Gew.-Teile	Kartoffelstärke
60,0	Gew.-Teile	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat

Herstellungsverfahren:

Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei jedoch statt mikrokristalline Cellulose Kartoffelstärke in die OH-haltige Komponente homogen eingemischt wird.

Aus der erstarrten Elastomertafel wird ein Granulat hergestellt und dieses auf einem Extruder, Typ Brabender, zur Schlauchfolie verarbeitet.

Der Folienschlauch ließ sich ohne zu blocken abziehen, aufwickeln und zur anschließenden Prüfung trennen. Die Folie war völlig homogen ohne fremde Aggregationen und zeigte ein einheitliches mechanisches Kennwertenniveau:

Dicke	90 μm
Reißfestigkeit	36,1 MPa
Reißdehnung	610 %
Wasserdampf-durchlässigkeit	110 g/m ² 24 h
nach 7 Tagen Hydrolyse bei 80 °C:	
- Reißfestigkeit	30,2 MPa
- Reißdehnung	670 %

Beispiel 4

Zusammensetzung:

100	Gew.-Teile	Polytetramethylenglykoläther mit einer mittleren Molmasse von 1500
9,0	Gew.-Teile	Butandiol 1,4
0,3	Gew.-Teile	Hydroxyphenylbenztriazol
0,3	Gew.-Teile	Paraffinöl
42,0	Gew.-Teile	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat

Herstellungsverfahren:

Wie im Beispiel 2 wird aus den Polyurethanrohstoffen ein Granulat hergestellt, welches mit 15 % Stärke vermischt in einem Extruder zu Stranggranulat umgranuliert wird.

Ein Teil des Granulates wird zu Schlauchfolie, das andere auf einem Laborwalzwerk, Typ Schwabenthau, zu Folie verarbeitet. Die erhaltenen Folien waren völlig homogen und ließen sich sowohl bei der Schlauchextrusion als auch beim Walzen ohne Blocken verarbeiten bzw. leicht von den beheizten Walzen abziehen. Sie zeigen einen angenehmen, weichen Griff.

In den beiden Verarbeitungsverfahren werden folgende mechanische Kennwerte der Folien erreicht:

	Schlauchfolie	Walzfolie
Dicke	80 µm	100 µm
Reißfestigkeit	28,7 MPa	27,1 MPa
Reißdehnung	780 %	700 %
Wasserdampfdurchlässigkeit nach 7 Tagen Hydrolyse bei 80 °C:	120 g/m ² 24 h	110 g/m ² 24 h
- Reißfestigkeit:	26,7 MPa	26,5 MPa
- Reißdehnung	800 %	780 %

Beispiel 5Zusammensetzung:

100,0	Gew.-Teile	Polyesteralkohol auf Basis von Adipinsäure Äthylenglykol und Butandiol-1,4 mit einem mittleren MG von 2000
17,1	Gew.-Teile	Butandiol-1,4
22,1	Gew.-Teile	mikrokristalline Cellulose
22,1	Gew.-Teile	Kartoffelstärke
1,7	Gew.-Teile	2,2', 6,6'-Tetraisopropyldiphenylcarbo- diimid
60,0	Gew.-Teile	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat

Herstellungsverfahren:

Wie im Beispiel 1 werden mikrokristalline Cellulose und Kartoffelstärke in die OH-haltige Komponente homogen eingemischt und danach mit Diisocyanat umgesetzt.

Das Granulat wird zu einer Schlauchfolie auf dem Extruder Typ Brabender weiterverarbeitet. Die erhaltenen Folien waren völlig homogen und ließen sich ohne Blocken abziehen und trennen. Sie zeigen einen angenehmen, trockenen und weichen Griff.

Mechanische Kennwerte der Folie:

Dicke	160	µm
Reißfestigkeit	18	MPa
Reißdehnung	390	%
Wasserdampfdurch- lässigkeit	140	g/m ² 24 h

THIS PAGE BLANK (USPTO)
